

Zur Chemie, Thermodynamik und Morphologie einiger Hydrolyseprodukte von Zinksalzlösungen

INAUGURAL-DISSERTATION

**der Philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde**

vorgelegt von

ERICH HÄBERLI

von Münchenbuchsee

**Von der Philosophischen Fakultät II auf Antrag
des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.**

Bern, den 22. Mai 1947.

**Der Dekan:
Prof. Dr. H. Hadwiger**

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung.

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1950

Zur Chemie, Thermodynamik und Morphologie einiger Hydrolyseprodukte von Zinksalzlösungen

INAUGURAL-DISSERTATION

der Philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

ERICH HÄBERLI

von Münchenbudisee

Von der Philosophischen Fakultät II auf Antrag
des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 22. Mai 1947.

Der Dekan:
Prof. Dr. H. Hadwiger

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung.

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1950



Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXXIII,
Fasciculus Quartus, 1950.

Über die Löslichkeitsprodukte einiger Hydroxyverbindungen des Zinks

1. Einleitung.

In verschiedenen Untersuchungen über basische Salze ist darauf hingewiesen worden, dass auch bei solchen komplizierteren Verbindungen das Löslichkeitsprodukt häufig eine sehr geeignete Grösse zur Charakterisierung der Stabilität ist¹⁾. Bei Kenntnis der Löslichkeitsprodukte verschiedener möglicher Hydroxyverbindungen lässt sich die Konzentration berechnen, bei der zwei miteinander im Gleichgewicht sind. In früheren Arbeiten lagen nur ungenaue Bestimmungen für solche Berechnungen vor. Vor einiger Zeit wurde gezeigt, wie Löslichkeitsprodukte von basischen Salzen aus Titrationskurven berechnet werden können²⁾. Die genaue Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse bei basischen Salzen und Hydroxyden ist, wie kürzlich gezeigt wurde, von grösserem Interesse für die Deutung von Korrosionserscheinungen bei Metallen³⁾.

¹⁾ *W. Feitknecht*, *Helv.* **16**, 1302 (1933); **18**, 28 (1935); *W. Feitknecht & W. Gerber*, *Helv.* **20**, 1344 (1937); *W. Feitknecht & H. Bucher*, *Helv.* **26**, 2186 (1943).

²⁾ *W. Feitknecht*, *Helv.* **28**, 1444 (1945).

³⁾ *W. Feitknecht & Petermann*, *Korr. und Metallschutz* **7**, 181 (1943); *F. Aebi*, *Diss. Bern* 1946; *W. Feitknecht*, *Métaux et Corrosion* **22**, 192 (1947).

Bei der Fällung schwerlöslicher Niederschläge entstehen häufig zuerst aktive Produkte, die durch Alterung in inaktivere und stabilere Verbindungen übergehen. Aus früheren Untersuchungen ergibt sich, dass dies bei der Ausscheidung von basischen Salzen und Hydroxyden sehr stark der Fall ist¹⁾. Verschiedene Aktivität eines Niederschlags bedingt verschiedene Löslichkeit. Dies ist einer der Gründe, dass die Angaben verschiedener Forscher über die Grösse des Löslichkeitsproduktes bei ein und derselben Verbindung häufig beträchtlich schwanken. Deshalb kommt *Haïssinsky*²⁾ zum Schluss, dass die Löslichkeiten der sehr schwerlöslichen und leicht kolloid ausfallenden Verbindungen nicht als wirkliche Konstanten mit bestimmter physikalischer Bedeutung betrachtet werden können. Ganz gleich verhält es sich mit andern Eigenschaften disperser fester Stoffe, wie z. B. mit dem Wärmehalt³⁾.

Solche stark von der Aktivität abhängige Grössen wie das Löslichkeitsprodukt sind sehr geeignet, bestimmte Bildungsformen eines schwerlöslichen festen Stoffes zu charakterisieren. Es kommt dazu, dass das Löslichkeitsprodukt relativ leicht zu bestimmen ist. Zudem steht es in einfacher Beziehung zur freien Energie. *Hüttig & Steiner*⁴⁾ haben denn auch vor längerer Zeit die Löslichkeit von Zinkoxydpräparaten in Natronlauge benutzt, um deren Aktivität zu charakterisieren. Es schien deshalb von Interesse, in Fortführung der Untersuchung von *Feitknecht & Weidmann*⁵⁾ die Fällung von Zinksalzlösungen mit Lauge und die Alterung der Niederschläge weiter quantitativ mit Hilfe der Glaselektrode zu verfolgen und die Löslichkeitsprodukte der aktiven und gealterten Verbindungen zu berechnen.

Die untersuchten Zinksalze waren das Nitrat und das Chlorid. In den verwendeten verdünnten Lösungen waren die folgenden basischen Salze zu erwarten $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $4\text{Zn}(\text{OH})_2^{6)}$, ZnCl_2 , $4\text{Zn}(\text{OH})_2$ und das basische Chlorid III⁷⁾ dessen Zusammensetzung noch nicht ganz sicher feststand, ferner amorphes α - und β -Hydroxyd sowie Oxyd.

Aktive Niederschläge sind uneinheitlich und enthalten Anteile verschiedener Aktivität. Bei der gewählten Bestimmungsmethode wird das pH durch die aktivsten Anteile bestimmt, das berechnete Löslichkeitsprodukt bezieht sich deshalb auf diese.

Für die angewandte Methode ist charakteristisch, dass sich die schwerlösliche Verbindung in einer Lösung bekannter Salzionenkonzentration befindet und die Hydroxylionenaktivität experimentell

¹⁾ *W. Feitknecht & H. Weidmann*, *Helv.* **26**, 1911 (1943).

²⁾ *M. Haïssinsky*, *Acta Physicochim. URSS.* **3**, 517 (1935).

³⁾ *R. Fricke*, *Naturw.* **31**, 469 (1943).

⁴⁾ *G. Hüttig & Steiner*, *Z. anorg. Ch.* **199**, 149 (1931).

⁵⁾ *W. Feitknecht & H. Weidmann*, *l. c.*

⁶⁾ *W. Feitknecht*, *Helv.* **13**, 22 (1930).

⁷⁾ *W. Feitknecht & H. Weidmann*, *Helv.* **26**, 1560 (1943) und *l. c.*

ermittelt wird. Um das thermodynamische Löslichkeitsprodukt zu erhalten, müssen auch die Einzelaktivitäten der Salzionen bekannt sein. Die basischen Salze sind nun aber im allgemeinen nur bei Ionenstärken beständig, wo Ionenaktivitäten nicht mehr nach dem *Debye-Hückel*'schen Grenzgesetz berechnet werden können. Wir haben deshalb davon abgesehen, in diesen Fällen thermodynamische Löslichkeitsprodukte zu berechnen. Da aber die Hydroxylionenaktivität ermittelt wird, so erhält man auch nicht das Konzentrationslöslichkeitsprodukt. Aus den Versuchsdaten ergibt sich ohne weiteres ein „konventionelles Löslichkeitsprodukt“, gebildet aus der Hydroxylionenaktivität und der Salzionenkonzentration. Dieses ist für ein bestimmtes engeres Intervall der Ionenstärke annähernd konstant¹⁾. Unter geeigneten Bedingungen bestimmt, gestattet es, die für die basischen Salze charakteristischen Beständigkeitsgrenzen zu berechnen (vgl. 7).

Bei den Hydroxyden ist es prinzipiell möglich, bis zu solchen Verdünnungen zu messen, dass durch Extrapolation das thermodynamische Löslichkeitsprodukt berechnet werden kann. Da es uns aber im wesentlichen um einen Vergleich der verschiedenen Formen ankam, haben wir vorläufig davon abgesehen und nur das „konventionelle Löslichkeitsprodukt“ für vergleichbare Ionenstärken bestimmt.

2. Versuchsmethodik.

Die Versuche bestanden im wesentlichen darin, dass kohlensäurefreie 0,1-m. oder 0,02-m. Zinknitrat- oder Zinkchloridlösungen mit 0,1-m. kohlensäurefreier Natronlauge titriert wurden. Die eingestellten Lösungen wurden unter Kohlensäureausschluss in direkter Verbindung mit einer Bürette aufbewahrt. Die Titration erfolgte in einem geschlossenen, ca. 120 cm³ fassenden Gefäss, das sich in einem Thermostaten von 25° befand, unter starkem mechanischem Rühren und Überleiten von kohlensäurefreiem Stickstoff. Fällungen, die nach dem Altern untersucht werden sollten, wurden in grosse Reagensgläser eingefüllt und verschlossen in einem Thermostaten rotierend aufbewahrt.

Die Identifizierung der Niederschläge erfolgte vor allem röntgenographisch, zudem auch mikroskopisch und elektronen-mikroskopisch. Die pH-Messungen wurden mit selbstverfertigten Glaselektroden, die mittelst einer Serie von Puffermischungen bis zu einem pH von 12 geeicht wurden, vorgenommen. Die Messgenauigkeit betrug $\pm 0,02$ pH-Einheiten. Die Analyse der Niederschläge und Lösungen wurde soweit erforderlich nach bekannten Methoden vorgenommen. Zink wurde teils gravimetrisch als $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, teils durch elektrolytische Abscheidung aus stark alkalischer Lösung bestimmt. Das Nitrat wurde in einem besonderen Apparat mit *Devarda*'scher Legierung zu NH_3 reduziert und dessen Gehalt nach Destillation titrimetrisch ermittelt. Die Bestimmung des Chloridgehaltes erfolgte durch potentiometrische Titration in schwefelsaurer Lösung.

3. Natur der Fällungs- und Alterungsprodukte.

a) In Zinknitratlösungen.

Die ersten Fällungsprodukte bestehen nach neuesten Erfahrungen²⁾ bei den verwendeten Konzentrationen aus amorphem Zinkhydroxyd. Nach Fällung mit nur wenig Lauge, d. h. bei noch merklicher Zinknitratkonzentration, geht das amorphe Produkt über

¹⁾ W. Feitknecht, *Helv.* **28**, 1444 (1945).

²⁾ H. Bürki, Diss. Bern 1950.

α -Zinkhydroxyd rasch zunächst in ein unvollkommen gebautes hochbasisches Nitrat über, das im Röntgendiagramm nur ool und hko Reflexe zeigt, und dieses kristallisiert zum basischen Nitrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Hydroxynitrat II). Es bildet relativ grosse sechseckige Plättchen, die zu Parallelverwachsung neigen, und kann deshalb schon mikroskopisch leicht erkannt werden.

Unter zinknitratarmer Lösung wandelt sich das amorphe in β 1-Hydroxyd oder Oxyd um, je nachdem ob das System geschüttelt wird oder nicht¹⁾. Die Bildungsgrenze zwischen basischem Nitrat und β 1-Hydroxyd bzw. Oxyd ist nicht bei jedem Versuch gleich, da offenbar in der Nähe der Gleichgewichtskonzentration leicht metastabile Zustände entstehen (vgl. 7).

Das beim Stehenlassen der Bodenkörper gebildete Oxyd tritt in Form von 1 bis 2 μ langen Spindeln auf, die häufig regelmässig verwachsen oder auch unregelmässig aggregiert sind. Diese Somatoide sind polykristallin, die Oxydkriställchen nach *Fricke & Meyring*²⁾ zudem stark gestört.

b) In Zinkchloridlösungen.

Über die Natur der ersten Fällungsprodukte haben *Feitknecht & Weidmann*³⁾ schon früher berichtet. Nach neueren Versuchen von *H. Bürki*⁴⁾ lassen sich die Verhältnisse kurz wie folgt zusammenfassen.

Auch aus 0,1-m. Lösung fällt möglicherweise primär amorphes Hydroxyd aus, das sich aber, solange die Lösung noch überschüssiges Zinkchlorid enthält, rasch über α -Hydroxyd in Hydroxychlorid IIb bzw. III umwandelt. Dies bedingt, dass vor allem bei konzentrierteren Lösungen die Aufnahme der Titrationskurve auf Schwierigkeiten stösst.

Beim Altern der Niederschläge entsteht bei kleinem Laugenzusatz rasch Hydroxychlorid IIb, das sich nur sehr langsam in II umwandelt. Bei etwas grösseren Laugenzusätzen entsteht Hydroxychlorid III. Die Grenze zwischen der Bildung der beiden Verbindungen variiert bei den verschiedenen Versuchen etwas, da sich nahe dem Gleichgewicht der stabile Zustand nur äusserst langsam einstellt. In der Versuchsreihe, in der die Titrationskurve für gealterte Niederschläge aufgenommen wurde, bestand der Bodenkörper bei 30% Laugenzusatz aus beiden Komponenten.

Das bei vollständiger Fällung entstehende amorphe Hydroxyd wandelt sich beim Altern in Oxyd um, und zwar auch, wenn die Präparate langsam geschüttelt werden. *Feitknecht & Weidmann* haben festgestellt, dass Hydroxychlorid IIb hydroxyreicher ist als II, doch haben sie noch keine einwandfreien Analysendaten angegeben. Es wurden deshalb einige gealterte Fällungen analysiert. Die Analysendaten von zwei unter etwas verschiedenen Bedingungen erhaltenen, röntgenographisch als IIb identifizierten Präparaten sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Der Hydroxydgehalt schwankt nur wenig um den Wert von 4,85 Formelgewichte Hydroxyd auf 1 ZnCl_2 . Es ist zu erwarten, dass diese Verbindung mit unvollkommenem Gitter keine einfach stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Die Variation ist nur gering, was mit dem geringen Unterschied der Zusammensetzung der Mutterlauge zusammenhängen dürfte. Der Wassergehalt ist nahezu 2 bei Trocknung über Calciumchlorid. Bei scharfer Trocknung wird ein beträchtlicher Teil dieses wahrscheinlich in den Zwischenschichten gebundenen Wassers zeolithartig abgegeben.

Für Hydroxychlorid III wurden seinerzeit 6,6 und 7 Formelgewichte $\text{Zn}(\text{OH})_2$ auf 1 ZnCl_2 gefunden. Es wurden zwei weitere Präparate analysiert, die mit besonderer Sorgfalt hergestellt und isoliert worden waren. Die Resultate sind ebenfalls in der Tab. 1 mitgeteilt. Aus diesen möchten wir schliessen, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung konstant und einfach stöchiometrisch, nämlich $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist. Bei scharfem Trocknen wird ein Teil des Wassers zeolithartig abgegeben. Dabei verändert sich

¹⁾ *W. Feitknecht*, *Helv.* **32**, 2294 (1949).

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **230**, 366 (1937).

³⁾ *Feitknecht & Weidmann*, *Helv.* **26**, 1911 (1943).

⁴⁾ *H. Bürki*, Diss. Bern 1950.

die Lage der Röntgenreflexe nicht, sie werden aber etwas unscharf und die Reflexe höherer Ordnung werden abgeschwächt, ein Zeichen, dass das Gitter fehlgeordnet wird.

Tabelle 1.

Ver- bindung	Ver- wendete NaOH %	Analysenres.		Formel	Mole H ₂ O getrockn.	
		Zn %	Cl %		über CaCl ₂	über P ₂ O ₅
IIb	20	61,00	11,36	ZnCl ₂ , 4,83 Zn(OH) ₂	1,9	0,5
	25	60,88	11,26	ZnCl ₂ , 4,87 Zn(OH) ₂	1,9	0,6
III	60	61,36	9,58	ZnCl ₂ , 5,95 Zn(OH) ₂	1,75	0,7
	75	61,02	9,60	ZnCl ₂ , 5,90 Zn(OH) ₂	2,2	0,7

4. Die Titrationskurven.

a) Von Zinknitratlösungen.

Die pH-Werte, die erhalten wurden, wenn 0,1-m. und 0,02-m. Zinknitratlösung mit zunehmenden Mengen 0,1-m. Natronlauge versetzt wurden, sind als Titrationskurven in Figur 1 und 2 als Kurven I wiedergegeben. Da eine derartige Aufnahme einer Titrationskurve eine bis anderthalb Stunden dauert, kann die Alterung der zuerst ausgeschiedenen Anteile Störungen verursachen. Bei der 0,02-m. Lösung wurde deshalb auch so vorgegangen, dass zur Aufnahme eines jeden Punktes eine neue Lösung verwendet wurde und die gewünschte Laugenmenge auf einmal zugefügt wurde. Im folgenden wird dies als die „punktweise Titration“ bezeichnet. Die ausgefüllten Kreise der Figur 2 entsprechen so erhaltenen Werten. Sie liegen befriedigend auf der in normaler Weise erhaltenen Titrationskurve.

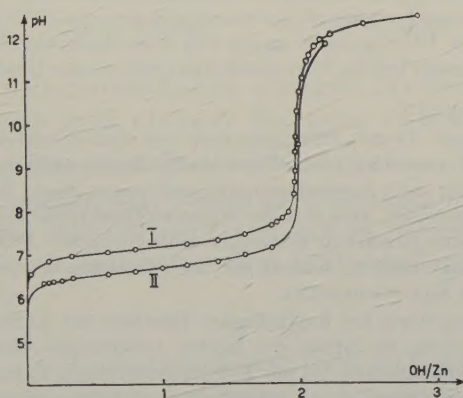


Fig. 1.

Titrationsskurve von 0,1-m. Zn(NO₃)₂

I Frische Fällung

II Nach Alterung

Bei beiden Konzentrationen liegt der Wendepunkt sehr nahe beim Äquivalenzpunkt. Der Bodenkörper besteht beim Endpunkt der Titration demnach aus Hydroxyd, das nur wenig Nitrat adsorbiert enthält.

Beim Altern der Niederschläge sinkt der pH-Wert ab. Der Abfall gestaltet sich so, dass er in den ersten 20–50 Minuten nur langsam ist, um nachher rascher zu werden. Der Hauptabfall erfolgt im Laufe weniger Stunden, der Endwert wird schliesslich sehr langsam erreicht.

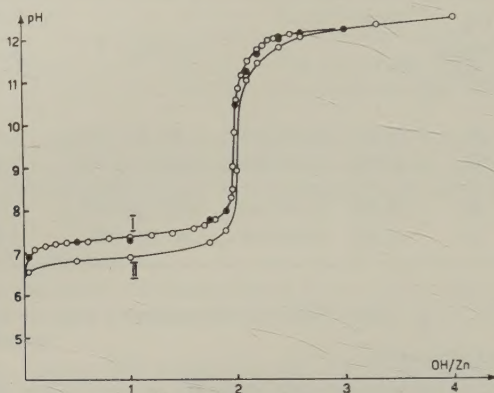


Fig. 2.

Titrationskurve von 0,02-m. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

I frische Fällung II nach Alterung.

Für beide Versuchsreihen wurden die pH-Werte für eine grössere Zahl von Ansätzen mit verschiedenem Laugenzusatz nach erfolgter Alterung ermittelt. Diese Messungen ergaben die Kurven II der Figur 1 und 2. Der Wendepunkt dieser Kurven liegt genau beim Äquivalenzpunkt.

Bei der Reihe mit 0,1-m. Lösung besteht der Niederschlag bis zu einem Laugenzusatz von 10% aus basischem Nitrat, bei einem grössern aus β 1-Hydroxyd. In Übereinstimmung mit früheren Überlegungen macht sich diese Änderung der chemischen Natur des Bodenkörpers in diesem Teil der Titrationskurve nicht in einer Unstetigkeit bemerkbar¹⁾.

b) Zinkchloridlösungen.

Als erster hat wohl Prytz²⁾ Fällungskurven von Zinkchloridlösungen verschiedener Konzentration unter Verwendung einer Wasserstoffelektrode aufgenommen. Seine Kurven beginnen wesentlich vor dem Äquivalenzpunkt steil anzusteigen. Nun haben Kolthoff & Kameda³⁾ darauf hingewiesen, dass sich die Wasserstoffelektrode wegen Adsorptions- und Reduktionserscheinungen zu solchen Messungen schlecht eignet. Britton & Robinson⁴⁾ verfolgten die Fällung einer 0,025-m. Lösung mit der Glaselektrode und erhielten den Steilanstieg sehr nahe dem Äquivalenzpunkt.

In 0,1-m. Lösung stiess bei fortlaufender Titration die Aufnahme einer Fällungskurve auf Schwierigkeiten, da infolge der hierbei auftretenden komplexen Alterungserscheinungen, Unregelmässigkeiten bei der Potentialeinstellung auftraten. Die punktweise Titration lieferte dagegen ziemlich gut reproduzierbare Werte, da hierbei viel rascher gearbeitet werden konnte und deshalb die Alterung weniger störte. Bei der 0,02-m. Lösung liess sich auch die fortlaufende Titration durchführen, da bei dieser Konzentration die Bodenkörper langsamer und einheitlicher altern. In Figur 3 ist die Kurve I für die Titration in 0,1-m. Lösung wiedergegeben. Bei beiden Konzentrationen liegt der Wendepunkt der

¹⁾ Feitknecht, Helv. **16**, 1302 (1933).

²⁾ Z. anorg. Ch. **200**, 133 (1931).

³⁾ Am. Soc. **53**, 832 (1931).

⁴⁾ Trans. Faraday Soc. **28**, 531 (1932).

Kurve nahe beim Äquivalenzpunkt. Es steht dies in Übereinstimmung mit der Erfahrung über die Natur der ersten Fällungsprodukte. Auch in der konzentrierteren Lösung wandelt sich bei raschem Laugenzusatz, wie er bei punktwiser Titration erfolgt, das α -Hydroxyd in der Nähe des Äquivalenzpunktes sofort in amorphes un. Vergleicht man die Titrationskurven für die Chloridlösungen mit denjenigen für die Nitratlösungen, so fällt auf, dass in konzentrierterer Lösung die erstere vor allem am Anfang deutlich tiefer liegt (ca. 0,3 pH-Einheiten) und steiler verläuft, bei den verdünnteren Lösungen ist der Verlauf der Kurven bei Nitrat und Chlorid vollkommen gleich.

Beim Altern nimmt das pH vor allem in der konzentrierteren Lösung zunächst rasch ab, in der ersten halben Stunde um 0,2—0,3 Einheiten, später wird die Abnahme wesentlich langsamer. Die nach 2½ Monaten gemessenen Werte sind in der Figur 3 in der Kurve II eingetragen.

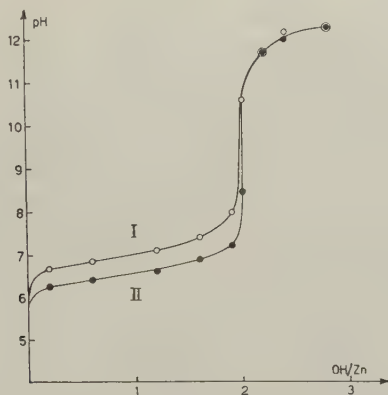


Fig. 3.

Titrationskurve von 0,1-m. ZnCl_2

I frische Fällung

II nach Alterung

5. Die Löslichkeitsprodukte einiger Hydroxydmodifikationen und einiger Formen von Oxyd.

a) Ermittlung aus den Fällungskurven.

Wir haben aus den pH-Werten der Fällungskurven für amorphes und β 1-Hydroxyd und aktives Oxyd, wie es bei ruhigem Stehen der Fällung entsteht, die konventionellen Löslichkeitsprodukte ermittelt, also die Produkte

$$K = c_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{OH}}^2$$

Dabei wurde c_{Zn} z. T. analytisch ermittelt, z. T. aus der Konzentration der Ausgangslösungen und dem Mischungsverhältnis berechnet. Für die beiden Hydroxyde erfolgte die Bestimmung bei einer 0,1-m. und einer 0,02-m. Nitratlösung und einer 0,02-m. Chloridlösung, beim Oxyd nur für eine 0,1-m. Nitratlösung. Die frischen Fällungen mit kleinem Laugenzusatz bei der konzentrierteren Nitratlösung und verdünnteren Chloridlösung bestehen im wesentlichen aus α -Hydroxyd. Das aus dem pH der überstehenden Lösung berechnete Löslichkeitsprodukt ist praktisch gleich dem des amorphes. Innerhalb einer Ver-

suchsreihe schwanken die berechneten Löslichkeitsprodukte für amorphes und für β 1-Hydroxyd um einen Mittelwert. Da die Ionenstärke mit steigendem Laugenzusatz merklich ab-, der Aktivitätskoeffizient der Zinkionen demnach zunimmt, wäre eigentlich eine allmähliche Abnahme von K zu erwarten. Dass ein solcher Gang nicht beobachtet werden kann, möchten wir darauf zurückführen, dass die Aktivität der Bodenkörper etwas schwankt, was Schwankungen von K in der Grösse der erwarteten Unterschiede der Werte bei kleinstem und grösstem Laugenzusatz bedingt. Wir verzichten darauf, die Einzeldaten mitzuteilen und haben in der Tab. 2 zusammengestellt, innerhalb welcher Grenzen bei den einzelnen Versuchsreihen sich die Ionenstärke veränderte, die Extremwerte, innerhalb denen die Löslichkeitsprodukte lagen, und schliesslich deren Mittelwerte. Wie zu erwarten, liegen die Werte für die konzentriertere Lösung etwas höher als für die verdünntere, und zwar um 1,4 beim amorphen und 1,2 beim β 1-Hydroxyd. Für das amorphe Hydroxyd ist der Wert für die Nitratlösung fast identisch mit dem für die Chloridlösung. Der Unterschied zwischen Löslichkeitsprodukt von amorphem und β 1-Hydroxyd beträgt fast eine Zehnerpotenz.

Tabelle 2.

Verbindung	Überstehende Lsg.	Ionenstärke	K (Extremwerte)	K (Mittel)
Amorphes $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u. NaNO_3	0,15 — 0,08	$5,20-6,05 \cdot 10^{-16}$	$5,5 \cdot 10^{-16}$
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u. NaNO_3	0,048 — 0,033	$3,95-4,05 \cdot 10^{-16}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$
	ZnCl_2 u. NaCl	0,044 — 0,033	$3,70-4,08 \cdot 10^{-16}$	$3,9 \cdot 10^{-16}$
β 1- $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u. NaNO_3	0,20 — 0,08	$5,5-6,9 \cdot 10^{-17}$	$6,0 \cdot 10^{-17}$
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u. NaNO_3	0,05 — 0,03	$4,78-5,18 \cdot 10^{-17}$	$5,0 \cdot 10^{-17}$
ZnO	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u. NaNO_3	ca. 0,15	$3,31-3,45 \cdot 10^{-16}$	$3,4 \cdot 10^{-16}$
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u. NaNO_3	auf ca. 0,04 umgerechnet		$2,6 \cdot 10^{-16}$
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u. NaNO_3	auf ca. 0,04 umger., korrigiert		$1,6 \cdot 10^{-16}$

Die Abnahme von K beim Übergang in Oxyd ist wesentlich kleiner. Dividiert man den aus 0,1-m. Lösungen erhaltenen Wert durch 1,3 (Mittel aus dem Umrechnungsfaktor von amorphem und β 1-Hydroxyd), so erhält man für das Konzentrationsgebiet der 0,02-m. Lösung einen Betrag von $2,6 \cdot 10^{-16}$. Aus der elektronenmikroskopischen Untersuchung und den Löslichkeitsbestimmungen in verdünnter Natronlauge ergibt sich nun, dass bei einem in der angegebenen Weise bei 25° gealterten Produkt die Umwandlung in Oxyd noch nicht vollständig ist, und dass der Bodenkörper noch einen kleinen Anteil an stabilisiertem amorphem Hydroxyd enthält. Der angegebene Wert bezieht sich also auf dieses und nicht auf Oxyd.

Aus den erwähnten Löslichkeitsversuchen, auf die hier nicht eingegangen werden soll, lässt sich abschätzen, dass K des oxydischen Anteils eines solchen Bodenkörpers um rund 1,6 kleiner ist. Wird der Wert von $2,6 \cdot 10^{-16}$ entsprechend korrigiert, so erhält man für das bei 25° unter Wasser entstandene aktive Oxyd ein K von rund $1,6 \cdot 10^{-16}$.

b) Ermittlung aus dem Gleichgewicht feste Hydroxyverbindung-Zinksalzlösung.

Die eben beschriebene Methode zur Ermittlung der Löslichkeitsprodukte von Zinkoxyd und Zinkhydroxyd lässt sich nur für solche Formen anwenden, die sich spontan aus Fällungen unter annähernd neutraler Lösung bilden. Bei Formen von Oxyd, die durch thermische Zusetzung entstehen, oder bei Hydroxydmodifikationen, die nur in stärker alkalischem Milieu zu erhalten sind, kann so vorgegangen werden, dass diese Produkte in Zinksalzlösung bekannter Konzentration gegeben werden, und dass mit der Glaselektrode festgestellt wird, welches pH sich einstellt. Aus der Zinkionenkonzentration und der Hydroxylionenaktivität lässt sich das konventionelle Löslichkeitsprodukt bestimmen.

In dieser Weise haben wir das Löslichkeitsprodukt für folgende Präparate ermittelt: ZnO_{1000° , hergestellt durch Entwässerung von amorphem Hydroxyd bei 100° ; ZnO_{1000° , hergestellt durch Glühen von Zinkcarbonat bei 1000° während einiger Stunden, dieses Präparat entspricht inaktivem Oxyd; γ -Zinkhydroxyd, hergestellt nach der von *Feitknecht*¹⁾ angegebenen Vorschrift, und ϵ -Zinkhydroxyd, das am reinsten nach den Angaben von *Scholder & Hendrick*²⁾ erhalten wurde. Die Präparate wurden bis zur Einstellung eines konstanten pH-Wertes bei 25° in einer 0,02-m. Zinkchloridlösung entsprechend einer Ionenstärke von 0,06 geschüttelt. In den meisten Fällen wurden zwei Ansätze gemacht, die sehr gute Übereinstimmung ergaben. Die Ionenstärke ist von der gleichen Grössenordnung, d. h. etwas grösser als bei der verdünnteren Fällungsreihe, die Ergebnisse dürfen demnach mit den dort erhaltenen verglichen werden, sie sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Verbindung	Überstehende Lsg.	pH	K
ZnO_{100°	0,02-m. ZnCl_2	6,81	$8,3 \cdot 10^{-17}$
ZnO_{1000°	0,02-m. ZnCl_2	6,57	$2,75 \cdot 10^{-17}$
$\epsilon \text{ Zn(OH)}_2$	0,02-m. ZnCl_2	6,56	$2,7 \cdot 10^{-17}$
$\gamma \text{ Zn(OH)}_2$	0,02-m. ZnCl_2	6,67	$4,4 \cdot 10^{-17}$

In der Literatur finden sich verschiedene Bestimmungen des Löslichkeitsproduktes von Zinkhydroxyd³⁾. Aber einzig *Dietrich & Johnston*⁴⁾ haben ein wohldefiniertes Hydroxyd, nämlich das ϵ ver-

¹⁾ *Feitknecht*, l. c.

²⁾ *R. Scholder & Hendrick*, Z. anorg. Ch. **24**, 77 (1939).

³⁾ Vgl. *Landolt-Börnstein*.

⁴⁾ *Dietrich & Johnston*, Am. Soc. **49**, 1419 (1927).

wendet. Aus dem Potential der Kette $\text{Zn}/\varepsilon \text{ Zn(OH)}_2$ Natronlauge HgO/Hg berechnen sie einen Wert für das thermodynamische Löslichkeitsprodukt des ε -Hydroxyds von $3,33 \cdot 10^{-17}$. Unser Wert von $2,7 \cdot 10^{-17}$ steht diesem sehr nahe, doch handelt es sich dabei um das konventionelle K für eine Ionenstärke von 0,06. Eine Umrechnung auf den thermodynamischen Wert lässt sich nicht sicher durchführen, doch lässt sich abschätzen, dass dieser 2—3mal kleiner ist. Das Löslichkeitsprodukt von *Dietrich & Johnston* ist demnach merklich, d. h. rund 3mal grösser als das von uns erhaltene. Diese Diskrepanz kann nicht auf Messfehler zurückgeführt werden. Es scheint aber möglich, dass *Dietrich & Johnston* gar nicht das K von ε -Hydroxyd gemessen haben, sondern dasjenige eines aktiveren Produktes das sich während des Versuchs auf ihrer Zinkelektrode gebildet hat.

6. Die Löslichkeitsprodukte des basischen Nitrats und der basischen Chloride.

Die Löslichkeitsprodukte des basischen Nitrats und des basischen Chlorids III konnten in ähnlicher Weise aus den Titrationskurven berechnet werden wie diejenigen der Hydroxyde. Der numerische Wert für das Löslichkeitsprodukt hängt davon ab, wie das basische Salz formuliert wird. Bei der Formulierung ZnX_2 , mZn(OH)_2 erhält man

$$K = c_{\text{Zn}^{m+1}}^{m+1} \cdot c_{\text{X}^{2-}}^2 \cdot a_{\text{OH}}^{2m}$$

und bei der Formulierung $\text{Zn(OH)}_n(\text{X})_p$ erhält man

$$K' = c_{\text{Zn}^{n+}}^n \cdot c_{\text{X}^{p-}}^p \cdot a_{\text{OH}}^n.$$

K ist zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen geeigneter, K' gestattet einen einfachen Vergleich mit dem K der Hydroxyde.

Beim basischen Nitrat erfolgte die Berechnung aus den ersten 3 pH-Werten der Kurve II von Fig. 1. Alle drei Bestimmungen ergaben Löslichkeitsprodukte, die befriedigend miteinander übereinstimmten. Die Mittelwerte sind:

$$K = 6,1 \cdot 10^{-69} \quad K' = 2,3 \cdot 10^{-14}.$$

Es ist zu berücksichtigen, dass diese Bestimmungen bei relativ hohen Ionenstärken vorgenommen werden mussten.

$$(c_{\text{Zn}} \sim 0,08\text{-m.} \quad c_{\text{NO}_3} \sim 0,17\text{-m.})$$

Das Löslichkeitsprodukt von Hydroxychlorid III ZnCl_2 , 6Zn(OH)_2 wurde aus der nach $2\frac{1}{2}$ monatiger Alterung erhaltenen pH-Kurve für 40 + 60% Laugenzusatz berechnet. Die beiden Werte zeigten befriedigende Übereinstimmung. Die Mittelwerte sind:

$$K = c_{\text{Zn}^{7+}}^7 \cdot c_{\text{Cl}^{2-}}^2 \cdot a_{\text{OH}}^{12} = 4,4 \cdot 10^{-105}$$

$$K' = c_{\text{Zn}^{n+}}^n \cdot c_{\text{Cl}^{2-}}^{2/7} \cdot a_{\text{OH}}^{12/7} = 1,2 \cdot 10^{-15}.$$

Auch diese Werte sind bei relativ hohen Ionenstärken bestimmt.

$$(c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,015\text{--}0,03\text{-m.} \quad c_{\text{Cl}^-} = 0,11\text{--}0,08\text{-m.})$$

Für das Löslichkeitsprodukt von Hydroxychlorid II haben wir noch keinen zuverlässigen Wert erhalten. Eine Berechnung wurde durchgeführt für den ersten Punkt der Titrationskurve der Figur 3 und lieferte für $K' = c_{\text{Zn}} c_{\text{Cl}}^{0,4} \cdot a_{\text{OH}}^{1,6}$ den Wert $11 \cdot 10^{-15}$. Nun bestand der Bodenkörper unter dieser Lösung aus einer Mischung von Hydroxychlorid II und IIb. Bestimmend für das pH dürfte aber weitgehend das IIb sein, und der erhaltene Wert ist deshalb zu hoch. In einem zweiten Versuch wurde Hydroxychlorid II in einer 0,02-m. ZnCl_2 -Lösung geschüttelt, bis sich ein konstantes pH eingestellt hatte, und hieraus das Löslichkeitsprodukt berechnet und ein Wert von $4,0 \cdot 10^{-15}$ erhalten; dieser Wert ist wahrscheinlich etwas zu klein.

Aus verschiedenen Überlegungen ergibt sich, dass das Löslichkeitsprodukt K' von Hydroxychlorid II ungefähr $6 \cdot 10^{-15}$ sein dürfte.

7. Die Beständigkeitsgrenzen der basischen Salze.

Das Beständigkeitsgebiet eines basischen Salzes ist begrenzt durch die Konzentration der reinen Salzlösung, bei der es mit Hydroxyd oder einem höher basischen Salz einerseits und einem niedriger basischen Salz andererseits im Gleichgewicht ist. Die direkte experimentelle Ermittlung der Beständigkeitsgrenzen stösst häufig auf Schwierigkeiten, weil sich in der Nähe des Gleichgewichts metastabile Zustände ausbilden. Die Beständigkeitsgrenzen lassen sich aber auch aus den Löslichkeitsprodukten berechnen. Ist K_{H} das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds, K_{B} dasjenige des basischen Salzes MeX_2 , $\text{mMe}(\text{OH})_2$, so gilt für die Gleichgewichtskonzentration für die Koexistenz von Hydroxyd und basischem Salz¹⁾

$$c_g = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{B}}}{4 K_{\text{H}}^2}} \quad (1)$$

Die Gleichgewichtskonzentration für die Koexistenz von zwei basischen Salzen, I bei höherer, II bei niedrigerer Konzentration beständig, gibt

$$c_g = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{I}}^n}{4 K_{\text{II}}^p}} \quad (2)$$

Dabei sind n und p so zu wählen, dass

$$\frac{K_{\text{I}}^n}{K_{\text{II}}^p} = c_{\text{Me}} \cdot c_{\text{X}}^2$$

wird. In die Gleichungen sind die konventionellen Löslichkeitsprodukte einzusetzen, bestimmt bei Konzentrationen in der Nähe der Grenzkonzentration.

¹⁾ W. Feitknecht, *Helv.* **16**, 1302 (1933); W. Feitknecht & G. Fischer, *Helv.* **18**, 555 (1935); W. Feitknecht, *Helv.* **28**, 1444 (1945).

Für jede Modifikation des Zinkhydroxyds lässt sich mit dem entsprechenden basischen Salz eine Gleichgewichtskonzentration berechnen. Dabei entspricht nur das praktisch nicht realisierbare System basisches Zinksalz- ϵ -Hydroxyd dem stabilen Gleichgewicht, die übrigen sind metastabil.

Wir haben die Gleichgewichtskonzentration der Systeme basisches Nitrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $4\text{Zn}(\text{OH})_2$ - ϵ -Hydroxyd, - β 1-Hydroxyd und -aktives Oxyd bez. stabilisiertes amorphes Hydroxyd berechnet. Während das erstere bis jetzt nicht realisiert werden konnte, können die beiden erwähnten metastabilen Zustände, je nachdem ob das System gerührt wird oder nicht, erhalten werden. Für Gleichgewichte mit dem basischen Zinknitrat wurden folgende Werte erhalten:

basisches Nitrat- ϵ -Hydroxyd	$1,4 \cdot 10^{-1}$ -m.
basisches Nitrat- β -Hydroxyd	$4,9 \cdot 10^{-2}$ -m.
basisches Nitrat-aktivstes Oxyd	$4,7 \cdot 10^{-3}$ -m.

Man erkennt deutlich, dass mit abnehmender Beständigkeit des Hydroxyds die Gleichgewichtskonzentration beträchtlich abnimmt.

Bei der Titrationskurve II der Figur 1 bestand der Bodenkörper beim 3. Titrationspunkt aus Hydroxynitrat, beim 4. aus β -Hydroxyd. Wird angenommen, dass die Gleichgewichtskonzentration dazwischen liegt, so erhält man einen Wert von ca. $7,5 \cdot 10^{-2}$; in einem andern Versuch wurde die Bildung von Hydroxynitrat bis zu einer Konzentration der Zink- und Nitrationen beobachtet, die einer $5,1 \cdot 10^{-2}$ -m. Zinknitratlösung entsprachen, einem Wert, der also sehr nahe bei dem berechneten Gleichgewicht lag.

Die in gleicher Weise wie für das basische Nitrat für die Koexistenz Hydroxychlorid III-Hydroxyd berechneten Gleichgewichtskonzentrationen sind:

ZnCl_2 , $6\text{Zn}(\text{OH})_2$ - ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	cg = $1,4 \cdot 10^{-2}$ -m.
ZnCl_2 , $6\text{Zn}(\text{OH})_2$ - β - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	cg = $3,3 \cdot 10^{-3}$ -m.
ZnCl_2 , $6\text{Zn}(\text{OH})_2$ -aktivstes Oxyd	cg = $9 \cdot 10^{-5}$ -m.

Das Hydroxychlorid III ist also wesentlich beständiger als das Hydroxynitrat.

Da kein sicherer Wert für das Löslichkeitsprodukt des Hydroxychlorids II erhalten wurde, sehen wir davon ab, die Gleichgewichtskonzentration bei Koexistenz von II und III nach Formel 2 zu berechnen, zumal bei den hohen vorkommenden Potenzen eine kleine Variation des Löslichkeitsproduktes eine erhebliche Verschiebung von cg bedingt. Der früher angegebene Wert von $4,5 \cdot 10^{-2}$ -m.¹⁾ dürfte dieser Konzentration ungefähr entsprechen.

¹⁾ W. Feitknecht & H. Weidmann, l. c.

Die Gleichgewichtskonzentration verschiebt sich, wenn die Lösung noch Alkalisalz enthält. In erster Näherung kann diese Verschiebung aus den Löslichkeitsprodukten berechnet und graphisch dargestellt werden. Die Verwendung solcher Diagramme zur Diskussion von Korrosionserscheinungen wurde kürzlich an anderer Stelle erörtert¹⁾.

8. Der Unterschied der freien Energie zwischen den verschiedenen Hydroxydmodifikationen und Oxydformen.

Vor einiger Zeit haben *Fricke & Meyring*²⁾ aus kalorischen Messungen den Unterschied des Wärmeinhaltes verschiedener Formen von Zinkhydroxyd und von verschiedenen aktiven Zinkoxyden bestimmt. Aus Löslichkeitsprodukten, wie sie in den vorhergehenden Abschnitten mitgeteilt wurden, lassen sich nach bekannten Beziehungen Bildungsarbeiten berechnen. Diese geben noch eindeutiger als die Wärmeinhalte Aufschluss über die Beständigkeitsverhältnisse.

Wir haben oben nicht die thermodynamischen Löslichkeitsprodukte bestimmt, es lassen sich deshalb auch die Bildungsarbeiten nicht mit Sicherheit als absolute Werte berechnen. Da aber alle angegebenen Löslichkeitsprodukte bei ungefähr gleichen Ionenstärken ermittelt wurden, können die Unterschiede der Bildungsarbeiten erhalten werden.

Einmal interessiert der Unterschied der Bildungsarbeit zwischen den verschiedenen in- und metastabilen Hydroxydmodifikationen und dem stabilen ε -Hydroxyd, d. h. also die Umwandlungsarbeit für die Reaktion: instabiles $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$.

Ist das Löslichkeitsprodukt der instabileren Form K_1 , dasjenige von ε K_ε , so ist der gesuchte Unterschied der Bildungsarbeit

$$\Delta F_{1 \rightarrow \varepsilon} = -RT \ln \frac{K_1}{K_\varepsilon}.$$

In analoger Weise lassen sich die Unterschiede der freien Energie von aktiven Oxyden und inaktivem Oxyd berechnen und schliesslich die Dehydratationsarbeit. In diesem Fall ist zu unterscheiden zwischen dem Übergang in aktives oder inaktives Oxyd. Die so erhaltenen Werte sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt (beim amorphen Hydroxyd sind die Daten für frisches (am_1) und gealtertes (am_2) aufgenommen worden). Aus der Genauigkeit der pH-Messungen ergibt sich, dass die Fehler rund $\pm 0,05$ kcal betragen dürften. Zum Vergleich sind auch die Werte über die Unterschiede der Bildungswärmen, wie sie sich aus der Arbeit von *Fricke & Meyring*³⁾ ergeben, in die Tabellen aufgenommen (ΔH).

¹⁾ *F. Aebi*, Diss., Bern 1946; *W. Feitknecht*, Métaux et Corr. **22**, 192 (1947).

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **230**, 353 und 366 (1937).

³⁾ l. c.

Tabelle 4.

Umwandlungsarbeiten und -Wärmen (in kcal).

Reaktion	ΔF	ΔH
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \text{ am}_1 \rightarrow \varepsilon$	-1,59	-2,95
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \text{ am}_2 \rightarrow \varepsilon$	-1,30	-2,72
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \beta_1 \rightarrow \varepsilon$	-0,35	-0,29
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \gamma \rightarrow \varepsilon$	-0,29	-0,20
$\text{ZnO}_{25^\circ} \rightarrow \text{ZnO}_{1000^\circ}$	-1,00	-0,97
$\text{ZnO}_{100^\circ} \rightarrow \text{ZnO}_{1000^\circ}$	-0,65	

Tabelle 5.

Dehydratationswärmen und Arbeiten (in kcal).

Ausgangs-Hydroxyd	Übergang in aktives Oxyd		Übergang in inaktives Oxyd	
	ΔF	ΔH	ΔF	ΔH
am $\text{Zn}(\text{OH})_2$	-0,59	0,0	-1,57	-0,97
β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$	+0,64	+2,65	-0,34	+1,68
γ $\text{Zn}(\text{OH})_2$	+0,71	+2,74	-0,27	+1,77
ε $\text{Zn}(\text{OH})_2$	+0,98	+2,94	0,0	+1,97

Ein Vergleich der Umwandlungsarbeiten führt zu der gleichen Reihenfolge der Stabilität der verschiedenen Modifikationen, wie sie *Fricke & Meyring* aus den Lösungswärmen aufgestellt haben. Bei den kristallisierten Formen sind die Unterschiede der ΔF und ΔH auch praktisch gleich. Dagegen fällt auf, dass beim Übergang von amorphem zu ε -Hydroxyd ΔH wesentlich grösser ist als ΔF , was darauf zurückgeführt werden kann, dass amorphes Hydroxyd eine merklich grössere Entropie besitzt als die kristallisierten Formen.

Aus der Zusammenstellung der Dehydratationsarbeiten folgt, dass einzig amorphes Hydroxyd in das sich bei 25° bildende aktive Oxyd übergehen kann; die kristallisierten Hydroxyde dagegen sind stabiler als dieses. Dagegen ist inaktives Oxyd stabiler als alle Hydroxydmodifikationen mit Ausnahme des ε -Hydroxyds. Wir erhielten für ΔF für den Übergang $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}_{\text{inaktiv.}} + \text{H}_2\text{O}$ praktisch den Wert Null, während *Hüttig & Möldner*¹⁾ aus thermischen Daten +0,12 kcal berechnen. Wir besitzen zu wenig Messdaten, um die Grösse dieses Wertes mit Sicherheit angeben zu können, doch ergibt sich, dass er wenig von Null verschieden und eher positiv ist. Die Dehydratationsarbeit ist beim amorphen Hydroxyd um rund 0,6, bei den kristallisierten um rund 2 kcal negativer als die Dehydrationswärmen.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **211**, 268 (1939).

Zusammenfassung.

1. Die bei der Fällung von Zinknitrat- und Zinkchloridlösung mit Natronlauge entstehenden Ausscheidungen und deren Alterungsprodukte werden einer erneuten Prüfung unterworfen und die Zusammensetzung von Hydroxychlorid IIb und Hydroxychlorid III neu bestimmt.

2. Mit Hilfe der Glaselektrode werden die Titrationskurven für die Fällung von Zinknitrat- und Zinkchloridlösung mit Natronlauge und deren Veränderung beim Altern aufgenommen.

3. Aus den Titrationskurven wird ein sog. konventionelles Löslichkeitsprodukt berechnet, das definiert wird als das Produkt aus der Aktivität der Hydroxylionen und der Konzentration der Zinkionen, bei Hydroxysalzen auch der Salzanionen. In dieser Weise wurden Löslichkeitsprodukte erhalten für amorphes und β 1-Hydroxyd sowie für aktives Oxyd, ferner für Hydroxynitrat II und Hydroxychlorid III.

4. Für Verbindungen, die sich nicht bei der Fällung von Zinksalzlösung mit Lauge bilden, wurde das Löslichkeitsprodukt in der Weise bestimmt, dass diese mit verdünnter Zinkchloridlösung geschüttelt und der sich nach Erreichung eines Gleichgewichtszustandes einstellende pH-Wert mit der Glaselektrode bestimmt wurde.

5. Aus den Löslichkeitsprodukten wurde die untere Beständigkeitsgrenze von Hydroxynitrat II und Hydroxychlorid III für das stabile Gleichgewicht Hydroxysalz/ ε -Hydroxyd und die metastabilen Zustände Hydroxysalz/ β 1-Hydroxyd bzw. aktives Oxyd berechnet.

6. Aus den bei ungefähr gleichen Ionenstärken bestimmten konventionellen Löslichkeitsprodukten wurde der Unterschied der freien Energie der verschiedenen Hydroxydmodifikationen und Oxydformen, sowie die Änderung der freien Energie bei der Entwässerung berechnet.

Lebenslauf.

Am 17. Juli 1921 wurde ich, *Erich Häberli*, von Münchenbuchsee, als Sohn des Georg Häberli in Bern geboren. Ich durchlief die Primarschule, das Progymnasium und die Literarabteilung des Städtischen Gymnasiums in Bern und legte im Herbst 1940 die Maturitätsprüfung ab. Anschließend begann ich an der Universität Bern mit dem Chemiestudium, das durch Militärdienst mehrmals unterbrochen wurde. Im Herbst 1945 wurde ich zum Assistenten am Institut für allgemeine und anorganische Chemie ernannt.

